

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①1 Offenlegungsschri  
DE 3903804 A1

②1 Aktenzeichen: P 39 03 804.1  
②2 Anmeldetag: 9. 2. 89  
②3 Offenlegungstag: 23. 8. 90

⑤1 Int. Cl. 6:  
C 09 D 175/06

C 09 D 5/02  
C 09 D 17/00  
C 09 D 5/38  
B 05 D 7/28  
// (C 09 D 175/06,  
181:28, 187:00,  
133:04) C 08 L 75/06,  
C 08 G 18/66, 18/42,  
63/20, C 09 D 5/38

DE 3903804 A1

⑦1 Anmelder:  
Bollig & Kemper KG, 5000 Köln, DE

⑦4 Vertreter:  
Schönwald, K., Dr.-Ing.; von Kreisler, A.,  
Dipl.-Chem.; Fues, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Selting, G., Dipl.-Ing.; Werner, H., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Böckmann gen. Dallmeyer, G., Dipl.-Ing.,  
Pat.-Anwälte, 5000 Köln

⑦2 Erfinder:  
Hille, Hans-Dieter, 5060 Bergisch Gladbach, DE;  
Müller, Horst, 5000 Köln, DE

⑤4 Wäßrige Lackdispersionen und deren Verwendung

Offenbart werden wäßrige Lackdispersionen, die aus einem Polyurethanharz, Pigmente und weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen bestehen, sowie die Verwendung dieser Lackdispersionen als Basislack zur Herstellung von mehrschichtigen Überzügen in der lackverarbeitenden Industrie, insbesondere zur Lackierung harter Oberflächen, vorzugsweise für Erstlackierungen. Diese Lackdispersionen sind einerseits durch ein spezielles Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen enthaltendes Polyester gekennzeichnet, welches zur Herstellung des Polyurethanharzes verwendet wird. Weiterhin erhält man dieses Polyurethanharz als wäßrige Dispersion, indem man diesen speziellen Polyester zusammen mit wenigstens einem Diol und wenigstens einem Diisocyanat zu einem Hydroxylendgruppen aufweisenden Zwischenprodukt umsetzt, dieses Produkt mit mindestens einem Polyisocyanat umsetzt und schließlich das Polyurethanharz in eine vorwiegend wäßrige Phase überführt.

DE 3903804 A1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige Lackdispersionen auf Polyurethanbasis, die insbesondere als Basislack zur Herstellung von mehrschichtigen Überzügen in der lackverarbeitenden Industrie, insbesondere zur Lackierung harter Oberflächen, verwendet werden können.

Mit Vorteil können die erfindungsgemäßen wäßrigen Lackdispersionen bei der Erstlackierung von Automobilkarosserien verwendet werden.

In der lackverarbeitenden Industrie werden Mehrschichtlackierungen bevorzugt nach dem sogenannten "Base Coat Clear Coat"-Verfahren aufgebracht, d. h., es wird ein pigmentierter Basislack vorlackiert und nach kurzer Abluftzeit ohne Einbrennschritt (naß-in-naß-Verfahren) mit Klarlack überlackiert. Anschließend werden Basislack und Klarlack zusammen eingebrannt.

Speziell bei den Metalleffekt-Lacken führt das Zwischschichtverfahren sowohl optisch als auch technologisch zu sehr hochwertigen Lackierungen.

Allerdings muß der Basislack dazu eine Reihe von an sich gegensätzlichen Eigenschaften in sich vereinigen. In besonders hohem Maße trifft dies für wäßrige Basislacke zu, weil auf die besonderen physikalischen Eigenschaften des Lösemittels Wasser Rücksicht genommen werden muß.

In der US-A-45 58 090 sind Überzugsmittel zur Herstellung der Basisschicht von Mehrschichtüberzügen beschrieben, die aus einer wäßrigen Dispersion eines Polyurethanharzes mit der Säurezahl 5 bis 70 bestehen. Diese wäßrige Polyurethandispersion, die neben dem Bindemittel Pigmente und übliche Zusatzstoffe sowie gegebenenfalls noch weitere Bindemittelkomponenten enthalten kann, wird hergestellt durch Umsetzung

A. eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von 400 bis 3000 mit

B. einem Diisocyanat und

C. einer Verbindung, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eines zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist

zu einem Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen, Überführung des aus A, B und C erhaltenen Zwischenprodukts in eine überwiegend wäßrige Phase und

D. Umsetzung der noch vorhandenen Isocyanatgruppen mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/oder sekundären Aminogruppen.

Die DE-OS 35 45 618 beschreibt Basis-Beschichtungszusammensetzungen, die als filmbildendes Material ein Polyurethanharz mit einer Säurezahl von 5 bis 70 enthalten, welches hergestellt worden ist, indem aus

A. linearen Polyether- und/oder Polyesterdiolen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 3000,

B. Diisocyanaten und

C. Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten, wobei zumindest ein Teil der als Komponente C eingesetzten Verbindungen mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, die vorzugsweise vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist,

ein endständige Isocyanatgruppen aufweisendes Zwischenprodukt herstellt worden ist, dessen freie Isocyanatgruppen anschließend mit

D. weiteren, gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, nämlich einem mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden Polyol

umgesetzt worden sind.

Die wie vorstehend beschrieben hergestellten Polyurethanharz-Dispersionen stellen sehr gute Filmbildner dar. Sie sind jedoch nicht in der Lage, die für die Metalleffektbildung und Standsicherheit notwendigen rheologischen Eigenschaften zu erzeugen, ohne daß die in den Beispielen der US-A-45 58 090 verwendeten Verdickungsmittel auf Basis von Alkalisilikaten eingesetzt werden. Diese haben jedoch den Nachteil, daß aufgrund ihres stark basischen Charakters die Aluminiumteilchen zum Teil zersetzt werden, was zu Wasserstoffentwicklung führen kann.

Außerdem wird die Schweißwasserbeständigkeit von Reparaturlackierungen bei niedrigen Einbrenntemperaturen stark beeinträchtigt.

Weitere Nachteile dieser Polyurethanharze des Standes der Technik sind in deren Herstellungsverfahren zu sehen.

Zunächst sind die zu verwendenden Verbindungen C, die neben zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen mindestens eine zur Anionenbindung befähigte Gruppe aufweisen, beispielsweise Dihydroxyalkyl(di)carbonsäuren, wegen ihrer chemischen Struktur in den verwendeten organischen Lösemitteln sehr schwer löslich. Man muß folglich mit inhomogenen Reaktionsmischungen umgehen, die erst bei fortschreitender Reaktion homogen werden. Weiterhin erfolgt die Kettenverlängerung mit den mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden Polyolen, wie in der oben genannten DE-OS beschrieben, nur sehr langsam und ist dadurch mit einem großen zeitlichen Aufwand verbunden.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, eine neue wäßrige Lackdispersion mit gegen-

über dem Stand der Technik verbesserten Eigenschaften bereitzustellen.  
Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige Lackdispersionen, bestehend aus

- A. einem Polyurethanharz mit einer Säurezahl von 5 bis 40 als Filmbildner, erhalten durch Umsetzung eines Polyesters, wenigstens eines Diols und eines Diisocyanats,
- B. Pigmenten und
- C. weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen,

die dadurch gekennzeichnet sind, daß

- der zur Polyurethanharzherstellung eingesetzte Polyester ein Hydroxylgruppen- und Carboxylgruppen enthaltender Polyester ist,
- und dieses Polyurethanharz als wäßrige Dispersion erhalten wird, indem man diesen Polyester (a) zusammen mit wenigstens einem Diol (b) und wenigstens einem Diisocyanat (c), gegebenenfalls in einem Lösemittel gelöst, zu einem Hydroxyl-Endgruppen tragenden Zwischenprodukt umsetzt, anschließend dieses Produkt mit mindestens einem Polyisocyanat (d) umsetzt und das Polyurethanharz in die vorwiegend wäßrige Phase überführt.

Die als Komponente (a) im erfindungsgemäßen filmbildenden Polyurethanharz A eingesetzten Hydroxylgruppen- und Carboxylgruppen-enthaltenden Polyester werden grundsätzlich nach den dem Fachmann bekannten Regeln der Polyesterherstellung hergestellt. In diesem Zusammenhang wird auf Wagner, Sarx, Lackkunstharze, Karl Hanser-Verlag, 5. Auflage, Seiten 86 – 99 verwiesen.

Es ist jedoch notwendig, daß teilweise trifunktionelle Komponenten mitverwendet werden.

Als trifunktionelle Komponenten können Triole, Tricarbonsäuren, Dihydroxycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren und Dihydroxysulfonsäuren verwendet werden. Bevorzugt sind Tricarbonsäuren und Dihydroxymonocarbonsäuren.

Bei der Polyesterherstellung ist darauf zu achten, daß eine Endsäurezahl (SZ) erreicht wird, die sich nach folgender Formel errechnen läßt:

$$SZ = \frac{M_t \cdot 56,100}{E - (E_{COOH} - M_t) \cdot 18}$$

$M_t$  = Mol trifunktionelle Komponente

$E_{COOH}$  = Äquivalente COOH

$E$  = Einwaage (g)

Als trifunktionelle Veresterungskomponenten können beispielsweise Trimethylolpropan, Glycerin, Trimethyloläpfelsäure, Aconitsäure, Bishydroxyethyltaurin und Dimethylolpropionsäure verwendet werden.

Ansonsten können alle für die Polyesterherstellung üblichen Rohstoffe verwendet werden, wie:

Ethylenglykol, Propylenglykol, -Butandiol, -Pentandiol, -Hexandiol, Neopentylglykol, Dimethylolcyclohexan, Hydroxypivalinsäuremononeopentylglykolester, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Dimerfettsäure, Phthalsäure, Iso- und Terephthalsäure sowie Tetra- und Hexahydrophthalsäure. Es können auch die Anhydride eingesetzt werden, soweit sie existieren.

Diese Polyester besitzen vorzugsweise ein Molekulargewicht von 300 bis 2000, eine Hydroxylzahl von 56 bis 374 und eine Säurezahl von 28 bis 187.

Als Komponente b, die für die Herstellung des Polyurethanharzes im erfindungsgemäßen Lack verwendet wird, kommen alle Diole in Betracht, wie sie aus der Polyurethanchemie hinreichend bekannt sind. Eine Übersicht hierzu gibt das Buch von K. Weigel, Polyurethanlacke 1966, Holz-Verlag, S. 91 – 129. Diese besitzen vorzugsweise ein Molekulargewicht von 62 bis 2000. Dazu gehören auch die Polyether wie Polypropylenglykol und Polybutandiol-1,4 sowie die Polyester, die durch ringöffnende Polymerisation von Lactonen zugänglich sind.

Als Komponente c, die für die Herstellung des Polyurethanharzes im erfindungsgemäßen Lack verwendet wird, sind grundsätzlich alle Diisocyanate verwendbar. Eine Übersicht hierzu gibt das oben erwähnte Buch von K. Weigel, S. 12 – 49. Bevorzugt sind jedoch die aliphatischen und cycloaliphatischen:

Hexamethylendiisocyanat, Cyclohexandiisocyanat, 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,2,3-trimethylcyclohexan, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl) methan.

Die Herstellung des Hydroxylendgruppen tragenden Zwischenproduktes erfolgt durch die Verwendung der Hydroxylgruppen tragenden Komponenten in einem stöchiometrischen Überschuß.

Die Umsetzung wird bevorzugt in Lösemitteln durchgeführt, die gegenüber Isocyanaten inert sind und mindestens teilweise mit Wasser mischbar sind. Es ist vorteilhaft, solche Lösemittel zu verwenden, die auch gute Lösemittel für Polyurethane sind und die sich aus den wäßrigen Dispersionen gut entfernen lassen. Besonders gut geeignete Lösemittel sind Methyläthylketon, Aceton, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon.

Dabei werden die Komponenten a und b gegebenenfalls mit Lösemittel vorgelegt und anschließend wird das Diisocyanat c unter Rühren zugegeben. Mit der Geschwindigkeit der Zugabe kann die exotherme Reaktion sehr leicht kontrolliert werden. Bevorzugt wird die Temperatur zwischen 50 und 100°C gehalten, je nach Siedepunkt des verwendeten Lösemittels.

Selbstverständlich können auch die in der Polyurethanchemie bekannten Katalysatoren mitverwendet wer-

den. Eine Übersicht hierzu gibt die oben erwähnte Übersicht von K. Weigel, ebenda, S. 130–136. Besonders bevorzugt ist Dibutylzinndilaurat.

Die Mengen der Komponenten a und b werden bevorzugt so gewählt, daß die Äquivalente der Hydroxylgruppen von a und b 1 : 10 bis 1 : 1, bevorzugt 1 : 5 bis 1 : 2, betragen.

5 Vorzugsweise sollte das Verhältnis der Komponenten (a + b) zu c 1,03 bis 2,5, insbesondere 1,05 bis 1,5 betragen.

Die kettenverlängernde Umsetzung des Hydroxylgruppen enthaltenden Zwischenproduktes wird vorzugsweise mit einer Funktionalität größer 2 durchgeführt. Die stöchiometrischen Verhältnisse werden so gewählt, daß bei der Kettenverlängerung Verzweigungen entstehen, jedoch Vernetzungen vermieden werden. Als Poly-  
10 diisocyanate werden bevorzugt Triisocyanate verwendet, es ist jedoch auch möglich, Mischungen aus Tri- und Diisocyanaten zu verwenden. Als Triisocyanate können die sich im Handel befindenden Trimerisierungsprodukte, die entweder über die Biuretbildung oder durch eine Isocyanurat-Ringstruktur aufgebaut werden, eingesetzt werden. Es ist jedoch auch möglich, Mischungen aus Triisocyanaten und Diisocyanaten herzustellen, indem in vorgelegtes Diisocyanat ein Unterschub von wasserfreien Triol eingetragen wird.

15 Das kettenverlängerte Vorprodukt wird in die wäßrige Phase überführt, indem zunächst durch Neutralisation mit einer wasserlöslichen Base die Säuregruppen in Anionen umgewandelt werden. Als wasserlösliche Basen werden bevorzugt flüchtige Amine verwendet. Eine Übersicht hierzu gibt das österreichische Patent Nr. 1 80 407. Besonders bevorzugt sind tertiäre, Hydroxylgruppen-haltige, flüchtige Amine. Es ist vorteilhaft, das Neutralisationsmittel als wäßrige Lösung zuzugeben. Danach wird unter gutem Rühren Wasser zugegeben.  
20 Nach Einstellen des pH-Wertes auf 6,5 bis 8,5 wird das organische Lösemittel durch Destillation im Vakuum entfernt.

Die so erhaltenen wäßrigen Dispersionen stellen das filmbildende Material der erfindungsgemäßen Lackdispersionen dar. Es kann jedoch vorteilhaft sein, andere filmbildende Materialien anteilig mitzuverwenden, um gezielt bestimmte Eigenschaften zu erreichen. Dazu eignen sich Melaminharze, Polyesterharze und Acrylathar-  
25 ze.

Als Vernetzer können außer Melaminharzen auch blockierte Polyisocyanate verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Lackdispersionen sind sehr gut geeignet zur Einarbeitung von Effektpigmenten, wie z. B. Metallpulvern, insbesondere aus Aluminium, und/oder Perlglanzpigmenten. Außerdem können die erfindungsgemäßen Lackdispersionen Farbpigmente und/oder Farbstoffe enthalten.

30 Die erfindungsgemäßen Lackdispersionen können gegebenenfalls auch organische Lösemittel in Mengen von 0 bis 20% enthalten.

Außerdem können sie übliche Zusätze wie Netzmittel, Stabilisatoren, Entschäumer, Katalysatoren, Verlaufs- und Verdickungsmittel sowie Dispergierhilfen enthalten.

Die Härtung der erfindungsgemäßen Lackdispersionen, insbesondere aber der Basislacke, erfolgt wie üblich zusammen mit dem nachfolgend aufgetragenen Klarlack. Bei Verwendung von 2-Komponenten-Klarlack (Hydroxyacrylat/Polyisocyanat) werden bei niedrigen Temperaturen gute Eigenschaften erzielt wie Haftung, Stein-  
35 schlag- und Wasserbeständigkeit. Insbesondere zeigen die so erhaltenen Basislackanstrichfilme eine geringere Quellung als Basislackanstrichfilme nach der DE-OS 35 45 618 und der US-A-45 58 090. Die Schichtdicken liegen bevorzugt bei 10 bis 25 µm Trockenfilmdicke für die Basislackschicht von 30 bis 60 µm für die Klarlackschicht.

40 Als Klarlacke sind grundsätzlich alle bekannten transparent auf trocknenden Überzugsmittel geeignet. In den nachfolgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert. Alle Mengenangaben sind Gewichtsangaben, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird. Die Viskosität wurde nach DIN 53 211 mit einer 4-mm-Düse bei 20°C bestimmt.

#### Bezugsbeispiel 1 (Polyester A)

45 In einem Vierhalskolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer und einer Füllkörperkolonne ausgerüstet ist, werden 416 Teile Neopentylglykol, 268 Teile Dimethylolpropionsäure und 584 Teile Adipinsäure zum Schmelzen gebracht und anschließend unter Rühren so erhitzt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht  
50 überschreitet.

Die Temperatur des Reaktionsgemisches sollte dabei nicht mehr als 220°C erreichen. Es wird solange verestert, bis eine Säurezahl von 100 erreicht ist.

Die Viskosität beträgt, 75-%ig in Methyl ethylketon, 40 sec, gemessen im 4 mm Becher.

#### Bezugsbeispiel 2 (Polyester B)

55 In einem Vierhalskolben nach Bezugsbeispiel 1 werden 1416 Teile Hexandiol-1,6 zusammen mit 1680 Teilen einer dimeren technischen C<sub>18</sub>-Fettsäure (Pripol 1009, Firma Unichema; (99% Dimer, 1% Trimer, Spuren Monomer)) zum Schmelzen gebracht. Anschließend werden unter Rühren 498 Teile Isophthalsäure zugegeben und die Temperatur so gesteigert, daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht überschreitet.

60 Bei einer maximalen Temperatur des Reaktionsgemisches von 220°C wird solange verestert, bis eine Säurezahl von 3 erreicht ist. Nach Abkühlen auf 170°C werden 576 Teile Trimellithsäureanhydrid zugegeben und bei 170°C weiter verestert, bis eine Säurezahl von 44 erreicht ist.

65 Nach Abkühlen auf 80°C wird mit Methyl ethylketon auf einen Festkörpergehalt von 85% verdünnt. Die Viskosität beträgt 78 sec, auf einen Festkörpergehalt von 60% verdünnt mit Butylglykol, gemessen im 4 mm Becher.

## Bezugsbeispiel 3 (Polyester C)

In einem Vierhalskolben nach Bezugsbeispiel 1 werden 208 Teile Neopentylglykol, 236 Teile Hexandiol-1,6 zusammen mit 292 Teilen Adipinsäure und 280 Teilen einer dimeren technischen C<sub>18</sub>-Fettsäure (Pripol 1009, Firma Unichema; (99% Dimer, 1% Trimer, Spuren Monomer)) zum Schmelzen gebracht und anschließend unter Rühren die Temperatur so gesteigert, daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht überschreitet.

Bei einer maximalen Temperatur des Reaktionsgemisches von 220°C wird solange verestert, bis eine Säurezahl von 3 erreicht ist. Nach Abkühlen auf 170°C werden 96 Teile Trimellithsäureanhydrid hinzugefügt und bei 170°C weiter verestert, bis eine Säurezahl von 29 erreicht ist.

Die Viskosität beträgt 75-%ig in Methylethylketon 41 sec, gemessen im 4-mm Becher.

## Bezugsbeispiel 4 (Polyester D)

In einem Vierhalskolben nach Bezugsbeispiel 1 werden 832 Teile Neopentylglykol zusammen mit 2240 Teilen einer dimeren technischen C<sub>18</sub>-Fettsäure (Pripol 1009, Firma Unichema; (99% Dimer, 1% Trimer, Spuren Monomer)) zum Schmelzen gebracht. Anschließend wird die Temperatur so gesteigert, daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht überschreitet. Bei einer maximalen Temperatur des Reaktionsgemisches von 220°C wird solange verestert, bis eine Säurezahl von 3 erreicht ist. Nach Abkühlen auf 170°C werden 384 Teile Trimellithsäureanhydrid hinzugegeben und weiter verestert, bis eine Säurezahl von 36 erreicht ist. Nach Abkühlen auf 80°C wird mit Methylethylketon auf einen Festkörpergehalt von 80% verdünnt. Die Viskosität beträgt, im Verhältnis 1 : 1 mit Butylglykol gemischt, 22 sec, gemessen im 4-mm Becher.

## Herstellung eines Kettenverlängerers

In einem Vierhalskolben mit aufgesetztem Rührer, Thermometer und Rückflußkühler werden 917 Teile 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan zusammen mit 0,2 Teilen Dibutylzinndilaurat vorgelegt. Zu dieser Mischung werden bei 40°C 10 Portionen zu 9,38 Teilen Trimethylolpropan zugegeben, wobei darauf geachtet wird, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches 65°C nicht überschreitet.

Ab der 5. Portion wird begonnen, mit wasserfreiem Methylethylketon zu verdünnen, so daß am Ende ein Festkörpergehalt von 50% erreicht wird. Der NCO-Gehalt beträgt 9,98%. Man erhält eine bei Raumtemperatur gallertartige Masse, die bei etwa 50°C fließfähig wird.

## Beispiel 1

In einem Vierhalskolben mit aufgesetztem Rührer, Thermometer und Rückflußkühler werden 169 Teile Polyester A zusammen mit 177 Teilen Hexandiol-1,6 und 453 Teilen wasserfreiem Methylethylketon und 0,2 Teilen Dibutylzinndilaurat auf 40°C erwärmt. Anschließend werden innerhalb einer halben Stunde 333 Teile Isophorondiisocyanat zugegeben. Dabei steigt die Temperatur auf 62°C. Nach beendeter Zugabe wird auf 79°C gehalten bis alles Isocyanat abreagiert hat.

Die Viskosität beträgt 19 sec.

Jetzt werden nacheinander 564 Teile Methylethylketon, 0,3 Teile Dibutylzinndilaurat und 40 Teile Desmodur N 3390 (Bayer AG; Trimerisiertes Hexamethylen-diisocyanat, 90-%ig, NCO-Gehalt 19,23%) hinzugegeben.

Es wird bei 79°C gerührt, bis die Viskosität 1 : 2, mit Butylglykol verdünnt, 26 sec beträgt.

Dann läßt man eine Mischung aus 11 Teilen N,N-Dimethylaminoethanol und 830 Teilen deionisiertem Wasser zulaufen. Anschließend wird im Vakuum bei 50 bis 60°C das Methylethylketon abdestilliert. Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 32% und einem pH-Wert von 8,0. Die Viskosität beträgt 17 sec.

## Beispiel 2

In einem Vierhalskolben gemäß Beispiel 1 werden die Ausgangsstoffe von Beispiel 1 umgesetzt, jedoch werden anstatt der 40 Teile Desmodur N 3390 77 Teile des oben beschriebenen Kettenverlängerers verwendet.

Es wird danach bei 79°C gerührt, bis die Viskosität, 1 : 2 mit Butylglykol verdünnt, 39 sec beträgt.

Es wird weiter verfahren wie in Beispiel 1 beschrieben.

Die Dispersion hat einen Festkörpergehalt von 25% und eine Viskosität von 19 sec, gemessen im 4-mm Becher.

## Beispiel 3

In einem Vierhalskolben gemäß Beispiel 1 werden 1824 Teile Polyester B zusammen mit 600 Teilen Hexandiol-1,6 915 Teilen wasserfreiem Methylethylketon und 2,7 Teilen Dibutylzinndilaurat unter Rühren auf 40°C erwärmt. Anschließend werden unter Rühren 1356 Teile Isophorondiisocyanat innerhalb 2 h zugegeben, wobei die Temperatur auf 79°C steigt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird bei 79°C gehalten, bis alles Isocyanat abreagiert hat (ca. 4 h).

Daraufhin werden 4073 Teile wasserfreies Methylethylketon zugegeben und anschließend wird zusammen mit 453 Teilen des oben beschriebenen Kettenverlängerers solange bei 79°C gerührt, bis die Viskosität 1 : 2 in Butylglykol 36 sec beträgt, gemessen im 4-mm Becher.

Jetzt läßt man eine Mischung aus 108 Teilen N,N-Dimethylaminoethanol und 8580 Teilen deionisiertem

Wasser zulaufen. Anschließend wird im Vakuum, bei 50–60°C das Methylethylketon abdestilliert. Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 30%, einem pH-Wert von 8,0 und einer Viskosität von 36 sec.

5

## Beispiel 4

In einem Vierhalskolben gemäß Beispiel 1 werden die Ausgangsstoffe von Beispiel 3 umgesetzt, jedoch werden anstelle des Kettenverlängerers 133 Teile Desmodur N 3390 (Bayer AG; Trimerisiertes Hexamethylen-diisocyanat, 90-%ig, NCO-Gehalt 19,23%) verwendet.

- 10 Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 30%, einem pH-Wert von 7,95 und einer Viskosität von 33 sec.

## Beispiel 5

- 15 In einem Vierhalskolben gemäß Beispiel 1 werden 608 Teile Polyester C zusammen mit 35 Teilen Hexandiol-1,6, 518 Teilen wasserfreiem Methylethylketon und 0,2 Teilen Dibutylzinndilaurat unter Röhren auf 40°C aufgeheizt. Dann werden 133 Teile Isophorondiisocyanat zugegeben. Die Temperatur steigt danach innerhalb 20 min auf 63°C. Die Reaktionsmischung wird auf 79°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur gerührt, bis alles Isocyanat abreagiert hat.

- 20 Nach Zugabe von 711 Teilen wasserfreiem Methylethylketon werden 317 Teile des Kettenverlängerers zugegeben und bei 79°C gerührt, bis eine Viskosität 1 : 2 in Butylglykol, von 44 sec erreicht ist, gemessen im 4 mm Becher.

- 25 Jetzt wird eine Mischung aus 22 Teilen N,N-Dimethylaminoethanol und 1967 Teilen Wasser zugegeben und anschließend das Methylethylketon bei 50–60°C im Vakuum abdestilliert. Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 31%, einem pH-Wert von 8,25 und einer Viskosität von 34 sec.

## Beispiel 6

- 30 In einem Vierhalskolben wie in Beispiel 1 werden 462 Teile Polyester D zusammen mit 122 Teilen Hexandiol-1,6, 0,2 Teilen Dibutylzinndilaurat und 200 Teilen wasserfreiem Methylethylketon unter Röhren auf 40°C aufgeheizt. Dann werden 283 Teile Isophorondiisocyanat innerhalb einer halben Stunde zugegeben. Dabei steigt die Temperatur auf 75°C. Die Reaktionsmischung wird auf 79°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur weiter gerührt, bis alles Isocyanat abreagiert hat.

- 35 Danach werden 732 Teile wasserfreies Methylethylketon, 0,5 Teile Desmodur N 3390 (Bayer AG; Trimerisiertes Hexamethylen-diisocyanat, 90-%ig, NCO-Gehalt 19,23%) zugegeben und es wird solange bei 79°C gerührt, bis die Viskosität 1 : 2 in Butylglykol 45 sec beträgt, gemessen im 4-mm Becher. Jetzt wird eine Mischung aus 23 Teilen N,N-Dimethylaminoethanol und 1982 Teilen deionisiertem Wasser zulaufen gelassen.

- 40 Anschließend wird das Methylethylketon bei 50–60°C im Vakuum abdestilliert. Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 30%, einem pH-Wert von 8,35 und einer Viskosität von 47 sec, gemessen im 4-mm Becher.

## Vergleichsbeispiel I gemäß DE 35 45 618, Herstellung der Polyurethandispersion

- 45 In einer Apparatur wie in Beispiel 1 werden 102 Teile eines Polyesters aus Hexandiol-1,6 und Isophthalsäure mit einem mittleren Molekulargewicht von 614, zusammen mit 99 Teilen eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 600 und 40 Teilen Dimethylolpropionsäure auf 100°C erhitzt und 1 h im Vakuum entwässert.

Bei 80°C werden 210 Teile 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat zugegeben. Nach 16 h bei 80°C beträgt der Isocyanatgehalt 1,45%.

- 50 Jetzt werden 10 Teile Trimethylolpropan und anschließend 0,2 Teile Dibutylzinndilaurat zugegeben. Nach zweistündigem Röhren bei 80°C werden 630 Teile Methylethylketon zugegeben und bei 80°C weitergerührt. Nach 17 h beträgt die Viskosität, gemessen im 4-mm Becher (Probe 2 : 3 verdünnt in N-Methylpyrrolidon) 61 sec.

- 55 Nach Zugabe einer Mischung aus 9 Teilen N,N-Dimethylaminoethanol und 1060 Teilen deionisiertem Wasser wird das Methylethylketon im Vakuum abdestilliert. Man erhält eine milchige Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 32%, einem pH-Wert von 7,3 und einer Viskosität von 26 sec, gemessen im 4-mm Becher.

## Anwendungsbeispiel (Herstellung der Basislacke)

60

## 1. Aluminiumpigmente

Es wird eine handelsübliche Paste verwendet mit einem Aluminiumgehalt von 65% und einer mittleren Teilchengröße von 15 µm.

65

## 2. Herstellung eines wasserlöslichen Polyesters (nicht erfindungsgemäße allgemeine Komponente von Basislacken)

In einem Vierhalskolben, wie bei Bezugsbeispiel 1 beschrieben, werden 472 Teile Hexandiol-1,6, 624 Teile



Neopentylglykol und 1224 Teile Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester zum Schmelzen gebracht. Dann werden unter Rühren 1328 Teile Isophthalsäure hinzugegeben. Anschließend wird die Temperatur so gesteigert, daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht überschreitet. Die Temperatur des Reaktionsgemisches sollte 220°C nicht überschreiten. Es wird solange verestert, bis die Säurezahl kleiner als 5 beträgt. Nach Abkühlen auf 170°C werden 768 Teile Trimellithsäureanhydrid zugegeben und weiter verestert, bis eine Säurezahl von 31 erreicht ist.

Nach Abkühlen auf 130°C wird mit Butylglykol auf einen Festkörpergehalt von 70% verdünnt. Die Viskosität beträgt 40-%ig in Butylglykol 52 sec, gemessen im 4-mm-Becher.

### 3. Melaminharz

Es wird ein handelsübliches Melaminharz mit hohem Veretherungsgrad verwendet, 80-%ig in Isobutanol.

### 4. Verdicker

Als Verdicker wird ein auf Methacrylsäure basierendes Emulsionspolymerisat verwendet, das von der BASF AG unter der Bezeichnung Latekoll D verkauft wird, und welches mit deionisiertem Wasser und N,N-Dimethylaminoethanol auf einen pH-Wert von 7,00 und einen Festkörpergehalt von 8% eingestellt wird.

Die Basislacke werden nach folgendem Grundrezept hergestellt:

Aluminiumpaste 65%ig	2,9	
Butylglykol	2,9	
Wasserlösliches Polyester 70%ig	3,9	
Melaminharz 80%ig	3,4	
N,N-Dimethylaminoethanol 10%	0,9	
deionisiertes Wasser	4,6	
Polyurethandispersion 25%ig		
nach Beispiel 1 bis 6	35,7	
deionisiertes Wasser	18,3	
Verdicker 8%ig	9,1	
deionisiertes Wasser	18,3	
	<u>100,0</u>	

### Vergleichsbeispiel II

Mit der Polyurethandispersion aus Vergleichsbeispiel I wird nach der Lehre der US-A-45 58 090 ein Basislack hergestellt.

### Verdickungsmittel (Verdickungsmittel 2 des US-Patents):

Eine Paste eines Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Silikates mit einem Festkörpergehalt von 3% wird hergestellt, indem das Silikat mit Hilfe eines Dissolvers in Wasser eingerührt wird. Nach Stehen über Nacht wird die Paste noch einmal für 10 – 15 min durchgerührt.

### Herstellung des Basislackes (nach US-A-45 58 090):

Zu 25 Teilen des Verdickungsmittels werden unter Rühren 25 Teile der Polyurethandispersion zugegeben.

Dazu werden nacheinander unter Rühren 2 Teile Melaminharz, 5 Teile des Polyesters (70-%ig in Butylglykol), 0,5 Teile einer 10-%igen wäßrigen Lösung von N,N-Dimethylaminoethanol und 10 Teile der 1 : 1 in Butylglykol angeteigten Aluminiumpigmentpaste. Nach 30-minütigem Rühren werden 32,5 Teile deionisierten Wassers zugegeben.

Alle Basislacke werden in üblicher Weise auf mit Zinkphosphatierung, Elektrotauchlack und Spritzgrund vorbehandeltes Blech mit einer druckluftzerstäubenden Spritzpistole so aufgetragen, daß in 2 Auftragsschichten eine Schichtdicke von 15 µm erreicht wird. Nach der Applikation werden die beschichteten Bleche 5 min bei 80°C getrocknet und in üblicher Weise mit einem handelsüblichen Acrylat/Melaminharz-Klarlack überschichtet und 30 min bei 130°C eingebrannt. Auf die so hergestellten Platten wird eine Reparaturlackierung aufgetragen, wobei die selben Basislacke verwendet werden, jedoch als Klarlack ein handelsüblicher 2-Komponenten-Klarlack auf Basis Polyhydroxyacrylat/Polyisocyanat verwendet wird. Einbrennbedingungen 45 min bei 80°C.

Die so hergestellten Platten werden nach dreitägiger Lagerung beim Raumtemperatur für 10 Tage in 32°C warmes Wasser gelegt. Anschließend werden die Lacke visuell beurteilt.

Nach vierwöchiger Lagerung der Basislacke bei Raumtemperatur werden noch einmal Erstlackierungen hergestellt und im Vergleich zu den frischen Lackierungen visuell beurteilt.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

	Beispiel	1	2	3	4	5	6	Vergleich I	Vergleich II
Metallic-Effekt*), frisch	+	+	+	+	+	+	+	+	++
Metallic-Effekt*), nach 4 Wochen	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Wasserlagerung 10 Tage bei 32°C	sehr geringe Quellung	geringe Quellung	praktisch keine Veränderung	keine Veränderung	sehr geringe Quellung	keine Veränderung	keine Veränderung	Quellung	starke Quellung Bläschen
Dauer der Kettenverlängerung bei der Herstellung der PUR-Dispersion	7 h	9 h	9 h	7 h	7 h	7 h	7 h	17 h	-

\*) visuelle Beurteilung:

+: gut,

++: sehr gut.



## Patentansprüche

1. Wäßrige Lackdispersionen, bestehend aus
  - A) einem Polyurethanharz mit einer Säurezahl von 5 bis 40 als Filmbildner, erhalten durch Umsetzung eines Polyesters, wenigstens eines Diols und eines Diisocyanats,
  - B) Pigmenten und
  - C) weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen,
 dadurch gekennzeichnet, daß
  - der zur Polyurethanharzherstellung eingesetzte Polyester ein Hydroxylgruppen- und Carboxylgruppen enthaltender Polyester ist,
  - und dieses Polyurethanharz als wäßrige Dispersion erhalten wird, indem man diesen Polyester (a) zusammen mit wenigstens einem Diol (b) und wenigstens einem Diisocyanat (c), gegebenenfalls in einem Lösemittel gelöst, zu einem Hydroxyl-Endgruppen tragenden Zwischenprodukt umsetzt,
  - anschließend dieses Produkt mit mindestens einem Polyisocyanat (d) umsetzt
  - und das Polyurethanharz in die vorwiegend wäßrige Phase überführt.
2. Lackdispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der zur Herstellung des Polyurethanharzes eingesetzte Polyester ein Molekulargewicht von 300 bis 2000, eine Hydroxy-Zahl von 56 bis 374 und eine Säurezahl von 28 bis 187 aufweist.
3. Lackdispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester erhalten wird durch Umsetzung mindestens einer Mono-, Di- oder Polycarbonsäure oder reaktiver Derivate dieser Säuren, mit einem oder mehreren Diolen oder Triolen, in Verbindung mit einer trifunktionellen Komponente, ausgewählt aus der aus Triolen, Tricarbonsäuren, Dihydroxycarbonsäuren, Hydroxydicarbonsäuren und Hydroxysulfonsäuren bestehenden Gruppe.
4. Lackdispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Polyurethanharz-Herstellung eingesetzte Diol ein Molekulargewicht von 62 bis 2000 besitzt.
5. Lackdispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem eingesetzten Polyisocyanat um ein Triisocyanat oder ein Diisocyanat(e) enthaltendes Triisocyanat handelt.
6. Lackdispersionen nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Menge der Komponenten a) und b) so wählt, daß die Äquivalente der Hydroxylgruppen von a) und b) 1 : 10 bis 1 : 1, vorzugsweise 1 : 5 bis 1 : 2 betragen.
7. Lackdispersionen nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verhältnis der Komponenten (a + b) zu c so wählt, daß es 1,03 bis 2,05, vorzugsweise 1,05 bis 1,5 beträgt.
8. Lackdispersionen nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Hydroxylendgruppen enthaltende Zwischenprodukt erhält, indem man die Komponente c) zu einer, gegebenenfalls in einem Lösemittel verdünnten, Mischung der Komponenten a) und b) dosiert.
9. Lackdispersionen nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß diese zusätzlich weitere filmbildende Materialien, wie Melaminharze, Polyesterharze und/oder Acrylatharze enthält.
10. Lackdispersionen nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß diese als Pigmente Metallpulver, vorzugsweise Aluminumpulver, Perlglanzpigmente, Farbpigmente oder Farbstoffe enthalten.
11. Verwendung der Lackdispersionen nach Ansprüchen 1 bis 10 als Basislack zur Herstellung von mehrschichtigen Überzügen in der farbverarbeitenden Industrie, insbesondere zur Lackierung harter Oberflächen.
12. Verwendung von Lackdispersionen nach Anspruch 11, insbesondere für Automobillackierungen, als Erstlackierung.

